

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mibuko SHIMADA, et al.

SERIAL NO: 10/058,423

FILED: January 30, 2002

FOR: POLYMER COMPOSITION, CURED PRODUCT, LAMINATE
AND METHOD FOR PRODUCING THE CURED PRODUCT

GAU:

EXAMINER:

EX.9
4/18/02
#6

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-024780	January 31, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

James J. Kelly, Ph.D.
Registration No. 41,504



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#6

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 1月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-024780

[ST.10/C]:

[JP2001-024780]

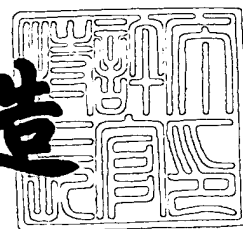
出 願 人
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3001150

【書類名】 特許願

【整理番号】 JSR9129

【提出日】 平成13年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号ジェイエスアール
株式会社内

 【氏名】 嶋田 遵生子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

 【氏名】 能村 仲篤

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

 【氏名】 橋口 裕一

【特許出願人】

 【識別番号】 000004178

 【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100085224

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 白井 重隆

 【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009564

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング用組成物、硬化体、積層体および硬化体の製造方法

【特許請求の範囲】

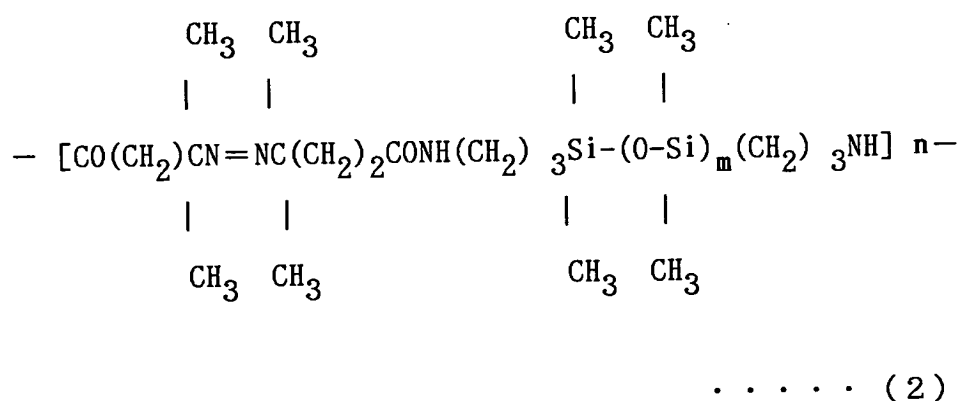
【請求項 1】 (A) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基含有重合体を含有する組成物であり、組成物中に存在する成分の最大粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径を有する成分が $1,000$ 個/ ml 以下であることを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項 2】 さらに、(B) 下記一般式 (1) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 1 記載のコーティング用組成物。



(式中、 R^1 は、2 個存在するときは同一または異なり、炭素数 $1 \sim 8$ の 1 価の有機基を示し、 X はハロゲン原子または炭素数 $1 \sim 8$ のアルキコキシ基またはアセトキシ基を示し、 n は $0 \sim 2$ の整数である。)

【請求項 3】 さらに、下記一般式 (2) で表される化合物を含有する請求項 1 または 2 に記載のコーティング用組成物。



(式中、 m は、 $5 \sim 250$ 、 n は $4 \sim 40$ である。)

【請求項 4】 上記 (A) 成分の分子量が、ポリスチレン換算重量平均分子量で $1,000 \sim 100,000$ である請求項 1 \sim 3 いずれか 1 項記載のコーティング用組成物。

【請求項 5】 さらに、(C) 光酸発生剤を含有する請求項 1 \sim 4 いずれか

1 項記載のコーティング用組成物。

【請求項 6】 さらに、(D) 脱水剤を含有する請求項 1～5 いずれか 1 項記載のコーティング用組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 いずれか 1 項記載のコーティング用組成物を基材に塗布し、熱硬化および／または光硬化させてなる硬化体。

【請求項 8】 請求項 7 記載の基材表面が、算術平均粗さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下である硬化体。

【請求項 9】 請求項 7 記載の基材が、表面の算術平均粗さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下のフィルムである硬化体。

【請求項 10】 請求項 7～9 いずれか 1 項記載の硬化体表面の算術平均粗さが $0.2 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下である硬化体。

【請求項 11】 請求項 7～10 いずれか 1 項記載の硬化体の表面の水酸基濃度が、10% 以下である硬化体。

【請求項 12】 請求項 7～11 いずれか 1 項記載の硬化体の表面の動摩擦係数が 0.5 以下である硬化体。

【請求項 13】 請求項 7～12 いずれか 1 項記載の硬化体が剥離、非粘着性機能を有する硬化体。

【請求項 14】 基材フィルム上に、請求項 7～13 いずれか 1 項記載の硬化体を積層してなるセラミックコンデンサ製造用剥離フィルム。

【請求項 15】 基材フィルム上に請求項 1～6 いずれか 1 項記載のコーティング用組成物からなる硬化体を有する積層体であって、基材表面の算術平均粗さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下、基材表面の $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の突起が $1,000 \text{個}/\text{m}^2$ 以下であり、かつ硬化体表面の算術平均粗さが $0.2 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下、硬化体表面の $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の突起が $500 \text{個}/\text{m}^2$ 以下である積層体。

【請求項 16】 請求項 14 記載のセラミックコンデンサ製造用剥離フィルム上にセラミック層を積層したセラミックコンデンサ製造用積層体であって、基材表面の算術平均粗さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下、基材表面の $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の突起が $1,000 \text{個}/\text{m}^2$ 以下であり、かつ上記硬

化体表面の算術平均粗さが $0.2\mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2\mu\text{m}$ 以下、硬化体表面の $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の突起が $500\text{個}/\text{m}^2$ 以下であるセラミックコンデンサ製造用積層体。

【請求項17】 請求項1～6いずれか1項記載のコーティング用組成物を基材に塗布し、熱硬化および／または光硬化させてなる硬化体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜コーティング用組成物、その硬化体およびその製造方法に関し、さらに詳しくはケイ素系重合体組成物のコーティング用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、光、電子材料部品の小型軽量化の点からコーティング分野での極端な薄膜化が進んでいる。近年の薄膜コーティング技術の向上、基材成形時の平滑性向上、表面凹凸の検査技術の精度向上により、薄膜に対する要求は増している。

従来、スピンのコーティング、スパッタ、蒸着、メッキなどの方法で薄膜を形成する技術については一般的であるが、フィルムへのコーティングには応用が不向きである。ロールコーティングによりフィルムにコーティングする方法はいくつかあるが、フィルムの巻き取り性向上のため、フィルムおよびコーティング材に易滑剤である粒子を添加し、硬度、耐傷性の保持を行っており、そのため易滑剤による凹凸により起因する表面平滑性に乏しかった。さらに、塗膜が薄膜になるにつれ塗工ムラやハジキによる欠陥が生じやすく、平滑性の低下が起こりやすい。平滑性向上のためには、コーティング材の粘度が $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ より高く、かつ濃度が高く厚膜化する方が好ましいため、薄膜化との両立ができない点で問題があった。

【0003】

また、従来のセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムは、基材フィルム上にシリカなどの易滑剤微粒子を含有したコーティング用組成物を塗布し、硬化させたコーティング膜を形成したものが使用されていた。上記易滑剤は、剥離フィル

ム巻き取り時の摩擦係数を低下させ、傷が入りにくくするために使用されているが、近年のセラミックコンデンサの多層化により、1層の厚みが薄くなってくると、易滑剤微粒子に起因するコーティング膜表面の凹凸により、製造されるセラミックコンデンサの層の表面の平滑性には限界があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高硬度で機械的強度に対する耐磨耗性に優れ、易滑剤がなくても巻き取り性がよくて傷付きが少なく、極めて平滑で膜厚差のないコーティング膜を形成する事ができるコーティング用組成物、その硬化体、およびその製造方法を提供することにある。また、本発明は、長期保存時に異物が増加することなく、保存安定性に優れるコーティング用組成物、その硬化体、およびその製造方法を提供することにある。

さらに、本発明は、セラミックコンデンサ製造用として、優れた平滑性を有し、膜厚差がなく薄膜化が可能なセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムおよびその積層体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基含有重合体を含有する組成物であり、組成物中に存在する成分の最大粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の粒径を有する成分が $1,000$ 個/ ml 以下であることを特徴とするコーティング用組成物に関する。

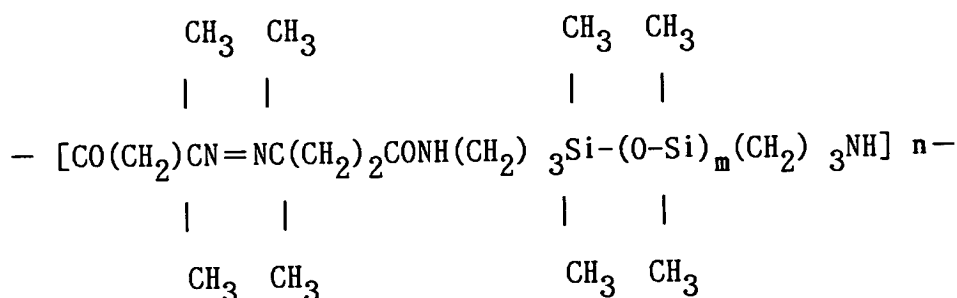
上記コーティング用組成物は、さらに、(B)下記一般式(1)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。



(式中、 R^1 は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数 $1\sim 8$ の1価の有機基を示し、Xはハロゲン原子または炭素数 $1\sim 8$ のアルキコキシ基またはアセトキシ基を示し、nは $0\sim 2$ の整数である。)

上記コーティング用組成物は、さらに、下記一般式(2)で表される化合物を

含有していてもよい。



..... (2)

(式中、mは、5～250、nは4～40である。)

上記(A)成分の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で1,000～100,000であることが好ましい。

上記コーティング用組成物は、さらに、(C)光酸発生剤を含有していてもよい。

上記コーティング用組成物は、さらに、(D)脱水剤を含有していてもよい。

また、本発明は、上記コーティング用組成物を基材に塗布し、熱硬化および／または光硬化させてなる硬化体に関する。

上記基材表面は、算術平均粗さが0.5μm以下および／または最大高さが2μm以下であるものでもよい。

上記基材は、表面の算術平均粗さが0.5μm以下および／または最大高さが2μm以下のフィルムでもよい。

上記硬化体表面の算術平均粗さが0.2μm以下および／または最大高さが2μm以下であってもよい。

上記硬化体の表面の水酸基濃度が、10%以下であってもよい。

上記硬化体の表面の動摩擦係数が0.5以下であってもよい。

上記硬化体は、剥離、非粘着性機能を有するものでもよい。

さらに、本発明は、基材フィルム上に、上記硬化体を積層してなるセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムに関する。

さらに、本発明は、基材フィルム上に上記コーティング用組成物からなる硬化体を有する積層体であって、基材表面の算術平均粗さが0.5μm以下および／

または最大高さが $2\ \mu\text{m}$ 以下、基材表面の $0.2 \sim 2\ \mu\text{m}$ の突起が $1,000$ 個/ m^2 以下であり、かつ硬化体表面の算術平均粗さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2\ \mu\text{m}$ 以下、硬化体表面の $0.2 \sim 2\ \mu\text{m}$ の突起が 500 個/ m^2 以下である積層体に関する。

さらに、本発明は、上記セラミックコンデンサ製造用剥離フィルム上にセラミック層を積層したセラミックコンデンサ製造用積層体であって、基材表面の算術平均粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2\ \mu\text{m}$ 以下、基材表面の $0.2 \sim 2\ \mu\text{m}$ の突起が $1,000$ 個/ m^2 以下であり、かつ上記硬化体表面の算術平均粗さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2\ \mu\text{m}$ 以下、硬化体表面の $0.2 \sim 2\ \mu\text{m}$ の突起が 500 個/ m^2 以下であるセラミックコンデンサ製造用積層体に関する。

さらに、本発明は、上記コーティング用組成物を基材に塗布し、熱硬化および／または光硬化させてなる硬化体の製造方法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成物を構成する各成分について、順次説明する。

(A) 成分

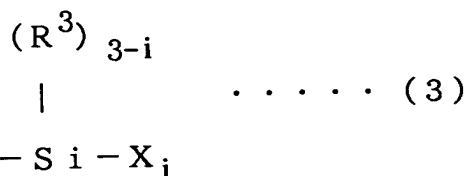
(A) 成分は、加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基（以下「特定シリル基」という）を、好ましくは重合体分子鎖の末端および／または側鎖に有する重合体からなる。

本発明の組成物において、(A) シリル基含有重合体は、塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および／または水酸基がそれ自身および上記 (B) 成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらす成分である。

(A) 成分におけるケイ素原子の含有量は、(A) 成分全体に対して、通常、 $0.001 \sim 20$ 重量%、好ましくは $0.01 \sim 15$ 重量%である。

好ましい特定シリル基は、下記一般式 (3) で表される基である。

【0007】



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、 R^3 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアラルキル基を示し、 i は1～3の整数である。)

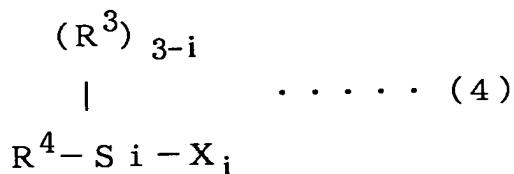
【0008】

(A)成分は、例えば、下記(イ)や(ロ)などの方法により、製造することができる。

(イ)上記一般式(3)に対応するヒドロシラン化合物(以下「ヒドロシラン化合物(イ)」という)を、炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体(以下「不飽和ビニル系重合体」という)中の該炭素-炭素二重結合に付加反応させる方法。

【0009】

(ロ) 下記一般式(4)



[式中、X、 R^3 、 i は一般式(3)におけるそれぞれX、 R^3 、 i と同義であり、 R^4 は重合性二重結合を有する有機基を示す]で表されるシラン化合物(以下「不飽和シラン化合物(ロ)」という)と、他のビニル系単量体とを共重合する方法。

【0010】

上記(イ)の方法に使用されるヒドロシラン化合物(イ)としては、例えば、メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシ

シラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル・アミノキシシランなどのアミノキシシラン類などを挙げる事ができる。

これらのヒドロシラン化合物（イ）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0011】

また、上記（イ）の方法に使用される不飽和ビニル系重合体は、水酸基を有する重合体以外であれば特に限定されず、例えば下記（イー1）や（イー2）の方法あるいはこれらの組み合わせなどによって製造することができる。

（イー1）官能基（以下「官能基（ α ）」という）を有するビニル系単量体を（共）重合したのち、該（共）重合体中の官能基（ α ）に、該官能基（ α ）と反応しうる官能基（以下「官能基（ β ）」という）と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の側鎖に炭素－炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造する方法があげられる。

【0012】

（イー2）官能基（ α ）を有するラジカル重合開始剤（例えば、4，4－アゾビス－4－シアノ吉草酸など）を使用し、あるいは、ラジカル重合開始剤と連鎖移動剤の双方に官能基（ α ）を有する化合物（例えば、4，4－アゾビス－4－シアノ吉草酸とジチオグリコール酸など）を使用して、ビニル系単量体を（共）重合して、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端にラジカル重合開始剤や連鎖移動剤に由来する官能基（ α ）を有する（共）重合体を合成したのち、該（共）重合体中の官能基（ α ）に、官能基（ β ）と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端に炭素－炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造する方法。

【0013】

（イー1）および（イー2）の方法における官能基（ α ）と官能基（ β ）との反応の例としては、カルボキシル基と水酸基とのエステル化反応、カルボン酸無水物基と水酸基との開環エステル化反応、カルボキシル基とエポキシ基との開環

エステル化反応、カルボキシル基とアミノ基とのアミド化反応、カルボン酸無水物基とアミノ基との開環アミド化反応、エポキシ基とアミノ基との開環付加反応、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応や、これらの反応の組み合わせなどを挙げるができる。重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。

【0014】

官能基 (α) を有するビニル系単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニル系単量体；2-アミノエチル (メタ) アクリレート、2-アミノプロピル (メタ) アクリレート、3-アミノプロピル (メタ) アクリレート、2-アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系単量体；1, 1, 1-トリメチルアミン (メタ) アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン (メタ) アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル) アミン (メタ) アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル) アミン (メタ) アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル) アミン (メタ) アクリルイミドなどのアミンイミド基含有ビニル系単量体；グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有ビニル系単量体などを挙げるができる。

これらの官能基 (α) を有するビニル系単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0015】

官能基 (α) を有するビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば、

(1) スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチ

レン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,4-ジエチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；

【0016】

(2) メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、i-アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの(メタ)アクリレート化合物；

【0017】

(3) ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性単量体；

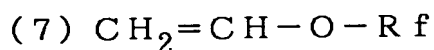
【0018】

(4) (メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；

(5) 塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステルなどのビニル化合物；

【 0 0 1 9 】

(6) 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソブレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状および側鎖状の共役ヘキサジエンなどの脂肪族共役ジエン；トトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類；



(Rf は、フッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を示す) で表される (フルオロアルキル) ビニルエーテル、または、(フルオロアルコキシアルキル) ビニルエーテル類；

【 0 0 2 0 】

(8) パーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ (ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ (イソブチルビニルエーテル) などのパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類；

(9) パーフルオロ (プロポキシプロピルビニルエーテル) などのパーフルオロ (アルコキシアルキルビニルエーテル) 類

(10) アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；

2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロブチル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロデシル) エチル (メタ) アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル (メタ) アクリレートなどのフッ素含有 (メタ) アクリル酸エス

テル類；

【 0 0 2 1 】

(1 1) 4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (メタ) アクリロイルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー；

(1 2) ビニルグリシジルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、3 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、3 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、5 - ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6 - ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；

【 0 0 2 2 】

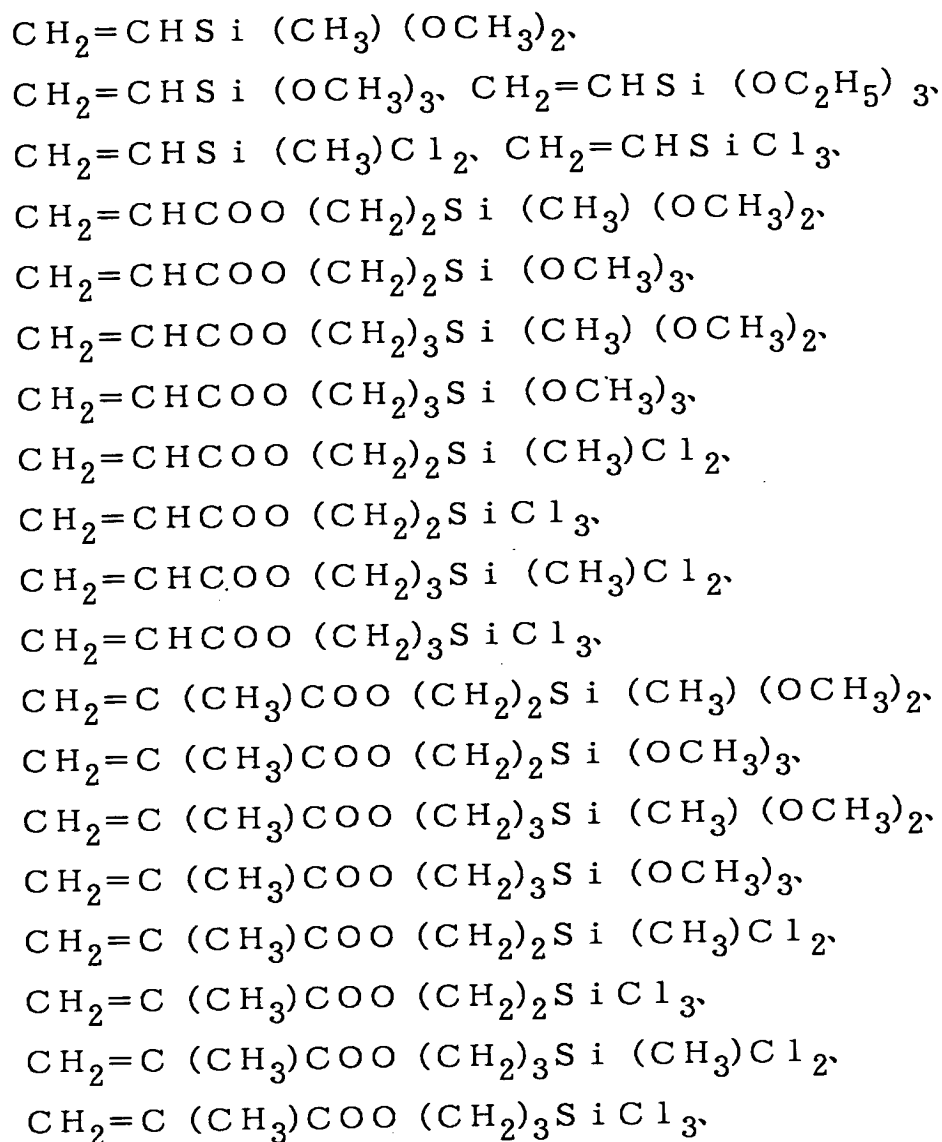
(1 3) アリルグリシジルエーテル、2 - ヒドロキシエチルアリルエーテル、4 - ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどのアリルエーテル類；

(1 4) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert - ブチルビニルエーテル、n - ペンチルビニルエーテル、n - ヘキシルビニルエーテル、n - オクチルビニルエーテル、n - ドデシルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類が挙げられる。

官能基 (β) と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物としては、例えば、官能基 (α) を有するビニル系単量体と同様のビニル系単量体や、上記水酸基含有ビニル系単量体とジイソシアネート化合物とを等モルで反応させることにより得られるイソシアネート基含有不飽和化合物などを挙げることができる。

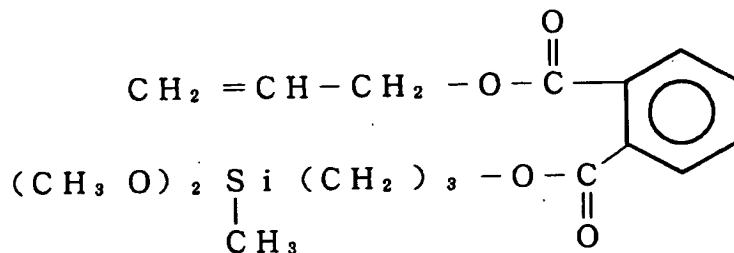
【 0 0 2 3 】

また上記 (ロ) の方法に使用される不飽和シラン化合物 (ロ) の具体例としては



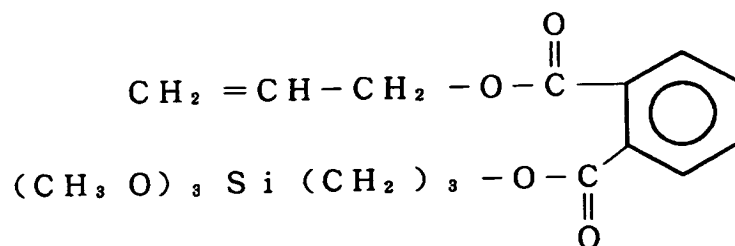
【0024】

【化1】



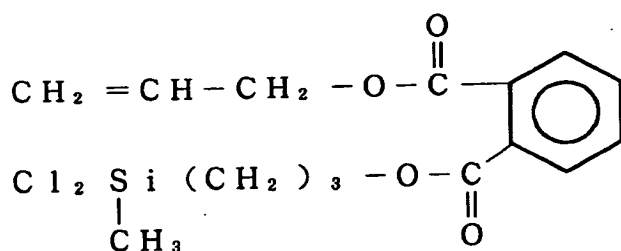
【0025】

【化2】



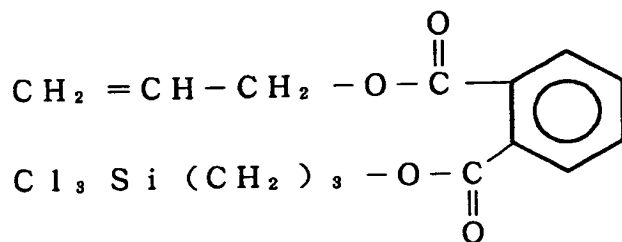
【0026】

【化3】



【0027】

【化4】



【0028】

を挙げることができる。

これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0029】

また、(A)成分の他の例としては、特定シリル基含有エポキシ樹脂、特定シリル基含有ポリエステル樹脂などを挙げることができる。

上記特定シリル基含有エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテル、脂肪族ポリグリシジルエステルなどのエポキシ樹脂中のエポキシ基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、ビニルシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類などを反応させることにより製造することができる。

また、上記特定シリル基含有ポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂中に含有されるカルボキシル基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類などを反応させることにより製造することができる。

【0030】

(A)成分のポリスチレン換算数平均分子量（以下「Mn」という）は、好ましくは、1,000～100,000、さらに好ましくは、3,000～50,000である。

本発明において、(A)成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。

【0031】

(B)成分

(B)成分は、本発明のコーティング用組成物に配合される上記一般式(1)で表されるオルガノシラン（以下「オルガノシラン(1)」という）、オルガノシラン(1)の加水分解物、およびオルガノシラン(1)の縮合物から選択された少なくとも1種を示す。すなわち、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。

また、上記オルガノシラン(1)の縮合物は、オルガノシラン(1)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノ

ール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0032】

一般式(1)において、 R^1 の炭素数1～8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、アシル基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

【0033】

R^1 の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなる R^1 の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。

一般式(1)中に、 R^1 が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0034】

また、 R^2 の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基などを挙げることができ、炭素数1～6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。

上記一般式(1)中に複数個存在する R^2 は、相互に同一でも異なってもよい。

【0035】

このようなオルガノシラン(1)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン

、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジ

エトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げるができる。

【 0 0 3 6 】

部分加水分解、加水分解部分縮合物としては (a) $R_3SiO_{2/1}$ 、(b) $R_2SiO_{2/2}$ 、(c) $RSiO_{3/2}$ 、(d) $SiO_{4/2}$ からなる構成単位を 1 種以上含有してなる組成物を指す。市販品には、三菱化学 (株) 製の MKC シリケート、コルコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコン (株) 製のシリコンレジン、例えば YR 3 3 7 0、TSR 1 2 7 B、信越化学工業 (株) 製のシリコンレジン例えば X 4 0 - 9 2 2 0、X 4 0 - 9 2 2 5、ポリジメチルシロキサン例えば X 6 2 - 2 6 7 6、KS - 8 3 7、KS - 7 7 9、KS - 3 6 5 6、KS - 7 7 8、KS - 8 3 5、KS - 3 6 5 0、KS - 3 6 0 4、KS - 8 4 7、KS - 8 4 7 T、KS - 7 7 0 L、KS - 7 7 6 A、KS - 3 6 0 0、KS - 8 5 6、KS - 3 7 0 2 L、KS - 3 6 0 3、X - 6 2 - 2 4 0 5、KS - 3 5 0 4、KS - 3 7 0 3、KS - 8 3 0、KS - 8 3 9 L、KS - 3 5 0 3、KS - 3 6 0 1、KS - 8 3 0 E、KS - 3 5 0 2、日本ユニカ (株) 製のシリコンオリゴマー、例えば MAC 2 1 0 1、MAC 2 3 0 1 などがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

【 0 0 3 7 】

これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明において、オルガノシラン（１）としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン４０～９５モル％とジアルコキシシラン６０～５モル％との組み合わせが好ましい。トリアルコキシシランの場合はメチルトリメトキシシランとグリシドキシプロピルトリメトキシシランの組み合わせが好ましく、得られる塗膜を柔軟化し、密着性を向上させることができる。

【 0 0 3 9 】

オルガノシラン（１）は、そのまま、あるいは加水分解物および／または縮合物として使用される。オルガノシラン（１）を加水分解物および／または縮合物として使用する場合は、予め加水分解・縮合させて（Ｂ）成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン（１）を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン（１）を加水分解・縮合させて、（Ｂ）成分とすることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

（Ｂ）成分が縮合物として使用されるとき、該縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量（以下「 M_w 」という）は、好ましくは、３００～１００，０００、さらに好ましくは、４００～７０，０００、特に好ましくは１，０００～５０，０００である。 M_w が１，０００～５０，０００であると、特に、本発明の組成物の硬化性が向上する。

本発明において、（Ｂ）成分は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 1 】

本発明において使用される上記一般式（２）で表される化合物は、ポリジメチルシロキサンとアゾ基が複数結合した重合開始剤であり、上記（Ａ）成分の重合触媒として働く。市販品として、具体的には、和光純薬（株）製、商品名ＶＰＳ－１００１、ＶＰＳ－０５０１が挙げられる。

上記化合物の配合量としては、（Ａ）成分の固形分換算１００重量部に対して、好ましくは０．０１～７０重量部、さらに好ましくは０．０５～６０重量部、特に好ましくは０．１～５０重量部である。０．０１重量部未満では重合度が低

く所望の重合体を得られない。一方、70重量部を超えると層分離が生じ、同様に所望の分子量を有する重合体を得られない。

【0042】

溶媒

本発明の組成物は、上記(A)成分を必須とし、(B)～(D)成分などを含有するものであり、通常、組成物を調製する際に、加水分解・縮合反応させ、あるいは粒子状成分を分散させるために、溶媒として水および／または有機溶剤が添加される。

本発明における水の使用量は、(B)成分におけるオルガノシラン(1)1モルに対して、通常、0.5～3モル、好ましくは、0.7～2モル程度である。

【0043】

また、上記有機溶剤は、主として、(A)～(B)成分や、(C)～(D)成分などを均一に混合させ、組成物の全固形分濃度を調整すると同時に、種々の塗装方法に適用できるようにし、かつ組成物の分散安定性および保存安定性をさらに向上させるために使用される。

【0044】

このような有機溶剤としては、上記各成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。

【0045】

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル

ケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0046】

本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、50重量%以下であり、使用目的に応じて適宜調整される。例えば、薄膜形成を目的とするときには、通常、20重量%以下であり、また厚膜形成を目的で使用するときには、通常、20～50重量%、好ましくは30～45重量%である。組成物の全固形分濃度が50重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。

本発明の組成物のコーティング時の粘度は特に限定されるものではないが、硬化体の膜厚が2 μ m以下の場合には10 mPa \cdot s以下であることが好ましく、さらに好ましくは、8 mPa \cdot s以下である。

【0047】

(E) 成分

本発明のコーティング用組成物には、(A)成分、(B)成分などの加水分解・縮合反応を促進する(E)触媒を添加してもよい。

(E)成分を使用することにより、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、アルコキシシリル基の架橋反応が促進され、低温での硬化性や硬度、耐刺傷性などの塗膜強度、長期耐久性などに優れた塗膜を得ることができる。

【0048】

このような(E)成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物（以下、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という）が好ましい。

上記酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸である。

また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カ

リウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。

また、上記塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げるができる。

【 0 0 4 9 】

また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシランである。

【 0 0 5 0 】

また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式(5)で表される化合物(以下「有機金属化合物(5)」という)、同一のスズ原子に結合した炭素数1~10のアルキル基を1~2個有する4価スズの有機金属化合物(以下「有機スズ化合物」という)、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを挙げるができる。

【 0 0 5 1 】



〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 R^7 は、 R^5 および R^6 と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メト

キシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数 1 ~ 16 のアルコキシル基を示し、*p* および *q* は 0 ~ 4 の整数で、
 $(p + q) = (M \text{の原子価})$ である。]

【 0 0 5 2 】

有機金属化合物 (5) の具体例としては、

(イ) テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (*n*-プロピルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；

【 0 0 5 3 】

(ロ) テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、テトラ-*n*-プロポキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタニウム、テトラキス (2-エチルヘキシルオキシ) チタン、テトラステアリルオキシチタン、チタニウム-*i*-プロポキシオクチレングリコール、チタニウムステアレート、テトラ-*i*-プロポキシチタニウムの重合体、テトラ-*n*-プロポキシチタニウムの重合体などの有機チタン化合物；

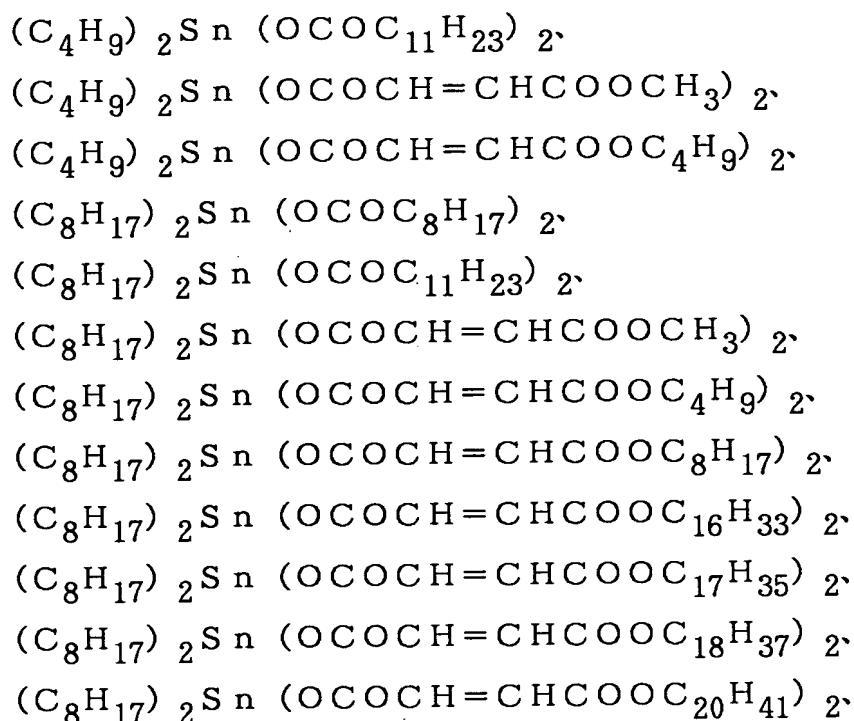
(ハ) トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物
 などを挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

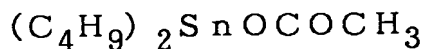
これらの有機金属化合物（５）およびその部分加水分解物のうち、トリ－*n*－ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ－*i*－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジ－*i*－プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

【 0 0 5 5 】

また、有機スズ化合物の具体例としては、

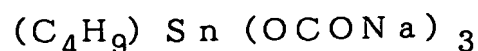
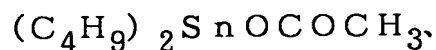


【 0 0 5 6 】



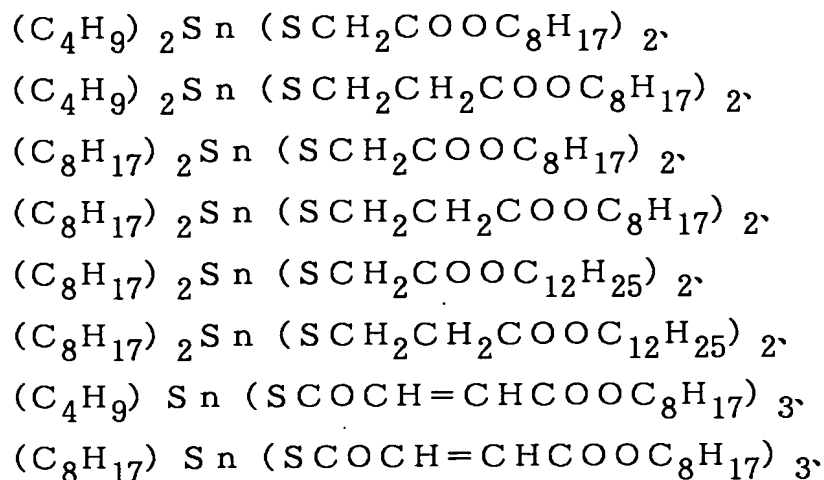
$$|$$

$$\text{O}$$

$$|$$


などのカルボン酸型有機スズ化合物；

【 0 0 5 7 】



【 0 0 5 8 】



|

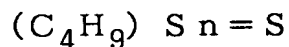
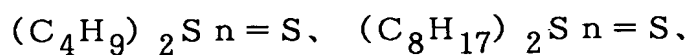
O

|



などのメルカプチド型有機スズ化合物；

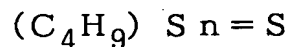
【 0 0 5 9 】



|

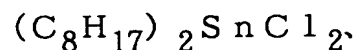
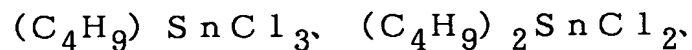
S

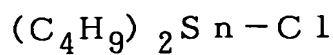
|



などのスルフィド型有機スズ化合物；

【 0 0 6 0 】

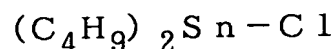




|

S

|



などのクロライド型有機スズ化合物；

$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ などの有機スズオキサイドや、これらの有機スズオキサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物

などを挙げることができる。

【0061】

(E) 成分として好ましくは有機金属化合物であり、さらに好ましくは前述のテトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムである。

【0062】

(E) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遅延剤と混合して使用することもできる。

【0063】

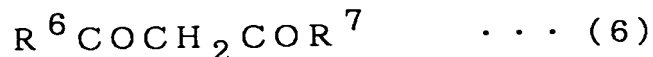
(E) 成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには、組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

(E) 成分の使用量は、コーティング用組成物100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.005～80重量部、さらに好ましくは、0.01～50重量部であり、(E) 成分の使用量が100重量部を超えると、組成物中に部分ゲルが発生し、コーティング膜中の平滑性が低下する傾向がある。

【0064】

(F) 成分

(F) 成分は、下記一般式 (6)



〔式中、 R^6 および R^7 は、有機金属化合物 (5) における上記各一般式のそれぞれ R^6 および R^7 と同義である〕で表される β -ジケトン類および β -ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である。

このような (F) 成分は、特に、上記 (E) 成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

【0065】

(F) 成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、(F) 成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記 (A) 成分と (B) 成分の共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

【0066】

(F) 成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-*n*-プロピル、アセト酢酸-*i*-プロピル、アセト酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸-*sec*-ブチル、アセト酢酸-*t*-ブチル、ヘキサン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、ヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、ノナン-2, 4-ジオン、5-メチルヘキサン-2, 4-ジオン、マロン酸、シュウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2, 2-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げることができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。

(F) 成分は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0067】

(F) 成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物 1 モル

に対して、通常、2モル以上、好ましくは3～20モルである。この場合、(F)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不十分となる傾向がある。

【0068】

(G) 成分

(G)成分は、無機化合物の粉体および／またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。

【0069】

(G)成分をなす化合物の具体例としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$ 、 In_2O_3 、 CeO_2 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 BaTiO_3 、 ZrO_2 、 ZnO などを挙げることができる。

これら(G)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0070】

(G)成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒や、トルエンなどの非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。

【0071】

(G)成分が水系のゾルもしくはコロイド、あるいは溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合、平均粒子径は500nm以下、好ましくは200nm以下でかつ固形分濃度は40重量%以下が好ましい。

【0072】

(G)成分を組成物中に配合する方法としては、組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、組成物の調製時に添加して、(G)成分を、上記(A)成分、(B)成分などと共加水分解・縮合させてもよい。

【0073】

(G) 成分の使用量は、コーティング用組成物 1 0 0 重量部に対して、固形分で、通常、0 ~ 5 0 0 重量部、好ましくは、0. 1 ~ 4 0 0 重量部である。

【 0 0 7 4 】

さらに、本発明の熱硬化性コーティング用組成物には、所望により、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの、下記 (D) 成分を含む公知の脱水剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩などの増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。

【 0 0 7 5 】

また、組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤（商品名。以下同様）としては、例えば、ビーエムヘミー（BM-CHEMIE）社の BM 1 0 0 0、BM 1 1 0 0；エフカケミカルズ社のエフカ 7 7 2、エフカ 7 7 7；共栄社化学（株）製のフローレンシリーズ；住友スリーエム（株）の FC シリーズ；東邦化学（株）のフルオナール TF シリーズなどを挙げることができ、シリコン系のレベリング剤としては、例えば、ビッケミー社の BYK シリーズ；シュメグマン（S s h m e g m a n n）社の S s h m e g o シリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ 3 0、エフカ 3 1、エフカ 3 4、エフカ 3 5、エフカ 3 6、エフカ 3 9、エフカ 8 3、エフカ 8 6、エフカ 8 8などを挙げることがで

き、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業（株）のカーフィノール；花王（株）のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。

レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0.01～5重量％、さらに好ましくは0.02～3重量％である。

【 0 0 7 7 】

レベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

【 0 0 7 8 】

本発明の組成物を調製するに際しては、（E）成分と（F）成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、（E）成分と（F）成分とを使用する場合は、好ましくは、（F）成分を除く他の成分の混合物を得たのち、これに（F）成分を添加する方法が採用される。

【 0 0 7 9 】

本発明のコーティング用組成物は、組成物中に存在する成分の最大粒径が2 μ m以下であり、かつ0.2～2 μ mの粒径を有する成分が1,000個/ml以下である。組成物中に存在する成分は、球形の他、さまざまないびつな形状をとるものであり、上記粒径は、球形の場合はその直径であり、いびつな形状の場合はその最大径をいう。

上記組成物の低異物数を達成し、硬化体の平滑性を向上させるためには、濾過を行ってもよい。濾過方法は特に限定されるものではないが、好ましくは自然濾過、加圧濾過、減圧濾過、遠心濾過、さらに好ましくは加圧濾過、減圧濾過である。フィルターの種類は特に限定されるものではないが、材質としてはPP、PE、PC、PTFEなどの樹脂、セルロース、ガラス、SUSを用いたメンブロンあるいはカプセル型のフィルターが好ましく、特に溶媒として有機溶剤を使用

した場合は、P P、P T F E のカプセルフィルターが好ましく、さらに好ましくは P T F E である。フィルターの孔径は $5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下である。

【0080】

本発明の組成物を基材に塗布する際には、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着、スパッタ、ハンダ、イオンプレーティング、電気メッキなどの塗布方法により、1回塗りで厚さ $0.05 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度、2～3回塗りで厚さ $0.1 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度の塗膜を形成することができる。特に平滑な硬化体を得る場合は、好ましい塗布方法はロールコーターであり、ダイレクトグラビア、オフセットグラビア、アークグラビア、ブレードコーター、ロッドコーター、エアナイフ、コンマコーター、コンマリバースコーター、Uコンマコーター、リップリールコーター、ボトムリバースコーター、キスコーター、スクイズロール、ロッドコーター、トップフィールドリバースコーター、フローティング式ナイフコーター、ベルト式ナイフコーター、ノズルフィールドリバースコーター、ジェットコータービルブレードコーター、バリ・バー：ロールブレードコーター、バイドウェルタイムブレードコーター、short-dwellコーター、hydro-barコーター、two-streamコーター、ファウンテンコーター、ファウンテンリバースコーター、ゲイトロールコーター、ビードコーター、マイクログラビアコーター、マイクロリバースグラビアコーター、ロールフレックスコーターなどが挙げられる。

【0081】

本発明のコーティング用組成物は、上記塗布方法で塗布後、常温で乾燥するか、あるいは、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度の温度で 0.2 秒～ 60 分程度加熱して乾燥することにより熱硬化し、硬化体（コーティング膜）となる。熱硬化させることにより、各種の基材に塗膜（剥離・非粘着硬化体）を形成することができる。

硬化体（コーティング膜）の膜厚は、用途に応じて適宜選択できるが、好ましくは $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、さらに、好ましくは $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると連続膜が得られず膜強度の低

下が生じ、一方、 $40\mu\text{m}$ を超えるとコーティング膜のフィルム追随性（耐クラック性）が得られない。

本発明のセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムの膜厚としては、上記硬化体と同様であるが、好ましくは $0.3\sim 10\mu\text{m}$ である。

【0082】

本発明の組成物を適用しうる基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂）などのプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、アクリル、PTFE、ポリウレタン、ポリイミド、などのプラスチックフィルムや、ガラスなどを挙げることができる。好ましい基材形状はフィルムである。

本発明のセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムに使用する基材としては、上記硬化体と同様であるが、好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートである。

【0083】

これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。

金属系基材に対する表面処理としては、例えば脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理、プライマー処理などを挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、電子線処理、放射線処理プラズマ処理、イオン処理、プライマー処理などを挙げることができる。

【0084】

プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 8 5 】

プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンや、本発明における請求項 2 ～ 5 からなる組成物を挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。

【 0 0 8 6 】

本発明の基材表面の算術平均粗さは、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。算術平均粗さが、 $0.5 \mu\text{m}$ を超えると平滑性が低下し、セラミックコンデンサ特性が得られない。

算術平均粗さは、例えば、三鷹光器株式会社、製非接触三次元測定装置 NH-3 により、測定することができる。

【 0 0 8 7 】

また、本発明の基材表面の最大高さは、基材表面の突起の高さの最大値であり、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下である。最大高さが、 $2 \mu\text{m}$ を超えると不良率が増加する。

最大高さの測定は、算術平均粗さ同様三鷹光器株式会社、製非接触三次元測定装置 NH-3 を用いて測定した。

【 0 0 8 8 】

本発明の基材として好ましくは表面の算術平均粗さが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下のフィルムである。

本発明のセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムの基材の算術平均粗さおよび／または最大高さとしては、上記硬化体と同様であるが、好ましくは表面の算術平均粗さが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2 \mu\text{m}$ 以下のフィルム

である。

【0089】

以上の本発明のコーティング用組成物は、熱硬化性組成物として用いられるが、この組成物に、さらに、(C) 光酸発生剤や、(D) 脱水剤を配合することにより、光硬化性組成物として用いることができる。

【0090】

(C) 光酸発生剤

①定義

本発明の組成物に添加する(C) 光酸発生剤は、光などのエネルギー線を照射することにより、(B) 成分である加水分解性のオルガノシランを光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。

なお、光酸発生剤を分解させて、カチオンを発生するために照射する光エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線などを挙げることができる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が大(速く)であり、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

【0091】

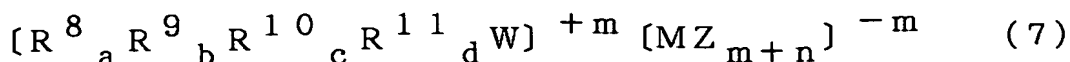
なお、本発明の剥離・非粘着硬化体を形成するにおいて、組成物に、光酸発生剤とともに後述するラジカル発生剤を併用することも好ましい。中性の活性物質であるラジカルは、シラノール基の縮合反応を促進することはないが、(B) 成分中にラジカル重合性の官能基を有する場合に、この官能基の重合を推進させることができる。したがって、光硬化性組成物をより効率的に硬化させることができる。

【0092】

②光酸発生剤の種類

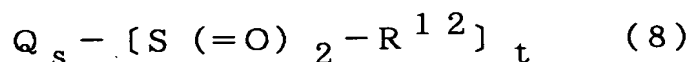
次に、本発明に用いられる光酸発生剤の種類を説明する。この光酸発生剤としては、一般式(7)で表される構造を有するオニウム塩(第1群の化合物)や一般式(8)で表される構造を有するスルホン酸誘導体(第2群の化合物)を挙げることができる。

【0093】



〔一般式(7)中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, I, Br, Clまたは $-N \equiv N$ であり、 $R^8 \sim R^{11}$ は同一または異なる有機基であり、a, b, cおよびdはそれぞれ0~3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 $[MX_{m+n}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えば、B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Coである。Zは、例えば、F, Cl, Brなどのハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。〕

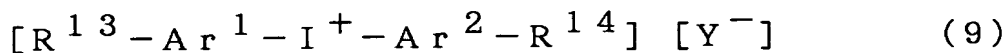
【0094】



〔一般式(8)中、Qは一価もしくは二価の有機基、 R^{12} は炭素数1~12の一価の有機基、添え字sは0または1、添え字tは1または2である。〕

【0095】

まず、第1群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより酸性活性物質を放出することができる化合物である。このような第1群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(9)で表されるジアリールヨードニウム塩である。



〔一般式(9)中、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ1価の有機基であり、同一でも異なってもよく、 R^{13} および R^{14} の少なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を有しており、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なってもよく、 Y^- は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオン、もしくは ClO_4^- , CF_3^- および SO_3^- から選ばれる陰イオンである。〕

【0096】

また、第2群の化合物としての一般式(8)で表されるスルホン酸誘導体の例

を示すと、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類を挙げることができる。

また、一般式(8)で表されるスルホン酸誘導体のうち、より好ましくはイミドスルホネート類であり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、トリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

【0097】

③光酸発生剤の添加量

次に、光硬化性組成物に使用される光酸発生剤の添加量(含有割合)について説明する。

この光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、(B)成分を構成するオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、0.1～15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、光硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られない場合がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する場合がある。

したがって、光硬化性と得られる硬化物の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光酸発生剤の添加量を、オルガノシラン(1)100重量部に対して1～10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0098】

(D) 脱水剤

①定義

本発明の光硬化性組成物に使用される脱水剤は、化学反応により水以外の物質に変換する化合物、物理吸着または包接により、光硬化性および保存安定性に影響を与えなくする化合物と定義される。

すなわち、このような脱水剤を含有することにより、光硬化性組成物の耐候性や耐熱性を損なうことなく、保存安定性や光硬化性という相反する特性を向上さ

せることができる。この理由として、外部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収するために光硬化性組成物の保存安定性が向上し、一方、光硬化反応である縮合反応においては、生成した水を順次に脱水剤が有効に吸収するために光硬化性組成物の光硬化性が向上するものと考えられる。

【 0 0 9 9 】

②脱水剤の種類

次に、光硬化性組成物に使用される脱水剤の種類を説明する。この脱水剤の種類は特に制限されるものでないが、有機化合物として、カルボン酸エステル、アセタール類（ケタール類を含む）、およびカルボン酸無水物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。また、無機化合物として、脱水機能を有するセラミック粉体の使用も好ましい。これらの脱水剤は、優れた脱水効果を示し、少量の添加で脱水剤の機能を効率的に発揮することができる。

【 0 1 0 0 】

また、脱水剤としてのカルボン酸エステルは、カルボン酸オルトエステルやカルボン酸シリルエステルなどの中から選ばれる。

ここで、好ましいカルボン酸オルトエステルとしては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよびオルトプロピオン酸エチルなどが挙げられる。また、これらのカルボン酸オルトエステルのうち、より優れた脱水効果を示し、保存安定性や光硬化性をより向上させることができる観点から、オルトギ酸エステルが、本発明における脱水剤として特に好ましい。

また、好ましいカルボン酸シリルエステルとしては、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリブチルシリル、ギ酸トリメチルシリル、シュウ酸トリメチルシリルなどが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

また、好ましいアセタール類としては、例えば、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、メチルエチルケトンジメチルアセタール、メチ

ルエチルケトンジメチルアセタール、シクロヘキサノンジメチルアセタールおよびシクロヘキサノンジエチルアセタールが挙げられる。これらのアセタール類は、優れた脱水効果を示し、光硬化性組成物の保存安定性や光硬化性をより向上させることができる。

【0102】

また、好ましいカルボン酸無水物としては、例えば、ギ酸無水物、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、安息香酸無水物、酢酸安息香酸無水物などが挙げられる。特に、無水酢酸および無水コハク酸は、脱水効果に特に優れており好ましい。

【0103】

また、好ましい脱水機能を有するセラミック粉体としては、シリカゲル粒子、アルミナ粒子、シリカアルミナ粒子、活性白土、ゼオライトなどが挙げられる。これらのセラミック粉体は、水に対して、強い親和力を有しており、優れた脱水効果を発揮することができる。

【0104】

③脱水剤の添加量

次に、光硬化性組成物に使用される脱水剤の添加量について説明する。脱水剤の添加量は特に制限されるものではないが、(A)成分を構成するオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、0.1～100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、脱水剤の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果の発現に乏しく、保存安定性や光硬化性の向上効果が低い場合があるためであり、一方、脱水剤の添加量が100重量部を超えると、保存安定性や光硬化性の向上効果が飽和する場合がある。

したがって、より好ましくは、脱水剤の添加量を、オルガノシラン(1)100重量部に対して、0.5～50重量部の範囲内の値とすることであり、さらに好ましくは、1～10重量部の範囲内の値とすることである。

【0105】

その他の添加剤

本発明の光硬化性コーティング用組成物には、本発明の目的や効果を損なわな

い範囲において、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤、有機溶剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、上記（G）成分などの添加剤をさらに含有させることができる。

【0106】

①光硬化による硬化体の形成方法

本発明のコーティング用組成物から光硬化により硬化体を形成する場合も、コーティングする方法を採ることが好ましく、コーティング方法は前記熱硬化性組成物と同様である。

また、光硬化性組成物を光硬化する手段も特に制限されるものではないが、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプなどの光源を用いて、波長150～400nmの光を照射することが好ましい。また、レーザ光、あるいはレンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光などを走査させながら光硬化性組成物に光照射することも好ましい。さらに、所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に光照射したり、あるいは、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光照射することも好ましい。

【0107】

②厚さ

光硬化による硬化体（コーティング膜）の厚さは特に制限されるものでなく、前記熱硬化による硬化体と同様である。

【0108】

光硬化性組成物の硬化体の製造方法

本発明の光硬化性組成物から硬化体を製造する方法としては、その第1の工程は、上述した光硬化性組成物を基材上で成形する工程（成形工程と称する場合がある）であり、第2の工程は、露光機を用いて露光することにより、光硬化性組成物を光硬化させる工程（露光工程と称する場合がある）である。

【0109】

(1) 第1の工程

第1の工程において、形成方法および膜厚は前記の通りであるが、光硬化性組成物の成形後に、100～150℃の温度で予備加熱（プリベイク）することが好ましい。このような条件で光硬化性組成物を予備加熱することにより、光硬化性組成物における揮発部分を有効に除去することができ、光硬化性組成物の成形品が型崩れすることがなくなる。また、(B)成分を構成するオルガノシラン(1)のシラノールの一部を反応させることができ、基材に対する密着力や現像時における耐薬品（現像剤）性を向上させることもできる。

ただし、過度に加熱して、現像特性が逆に低下しないように、110～140℃の温度で加熱することがより好ましく、115～130℃の温度で加熱することがより好ましい。

【0110】

さらに、加熱時間については、加熱温度を考慮して定めるのが好ましいが、100～150℃の温度で予備加熱する場合、1～20分の加熱時間とするのが好ましい。この理由は、加熱時間が1分未満となると、シラノールの反応が不均一となる場合があり、一方、加熱時間が10分を超えると、シラノールが過度に反応して、現像液を用いて精度良く現像することが困難となる場合があるためである。したがって、加熱時間を2～15分の範囲内の値とするのが好ましく、3～10分の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

なお、加熱手段については特に制限されるものではなく、例えば、オープンや赤外線ランプを用いることができる。

【0111】

(2) 第2の工程

また、第2の工程における光硬化方法は、全面露光して光硬化させることはもちろんのこと、所定パターンを有するフォトマスク介して非収束光を光硬化性組成物にパターン露光したり、あるいは、多数の光ファイバーを束ねた導光部材を用い、フォトマスクのパターンに対応する光ファイバーからのみ光照射して、パターン露光することも好ましい。

このようにパターン露光することにより、露光して硬化させた光硬化物部分と

、露光せず未硬化の光硬化性組成物部分とを精度良く形成することができる。具体的に、マスクパターンのライン／スペース（比率 5 0 / 5 0）が 1 0 μ m 以上の範囲、より好ましくは 3 0 μ m 以上の範囲、さらに好ましくは、5 0 μ m 以上の範囲において、光硬化させた後、現像により基材の露出部を再現性良く形成できることが確認されている。

したがって、未硬化の光硬化性組成物部分のみを、現像液を用いて容易にウェット現像（除去）することができ、基材の露出部、すなわち硬化体が設けられていない部分を短時間かつ容易に形成することができる。よって、このような基材の露出部を利用して、所望の部材を強固に接着固定などを行うことができる。

【 0 1 1 2 】

さらに、第 2 の工程において、光硬化物である剥離・非粘着体をさらに加熱することも好ましい。その場合、基材もしくは塗膜の分解開始温度以下である温度 2 5 ~ 2 0 0 $^{\circ}$ C、5 分 ~ 7 2 時間の条件で加熱するのが好ましい。このように硬化体を加熱することにより、より耐熱性や耐候性に優れた硬化体（積層体）を得ることができる。

【 0 1 1 3 】

本発明の熱硬化性および／または光硬化性コーティング用組成物を使用して製造される硬化体（コーティング膜）を複数層設けて多層構造とする場合には、その厚さをこの膜が一層の場合の好ましい厚さに層数を掛けた値とするのが良い。例えば、硬化体を 2 層設ける場合には、合計した厚さを 0 . 1 ~ 2 0 0 μ m の範囲内の値とするのが好ましい。

【 0 1 1 4 】

積層体

なお、本発明に係わる積層体としては、上記硬化体（コーティング膜）を基材表面に有する積層体である。なお、積層体は、少なくとも基材と、硬化体とを含んでいれば良く、種々の変形例が含まれる。例えば、基材フィルム上に、本発明の硬化体を積層してなるセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムが挙げられる。

【 0 1 1 5 】

本発明の硬化体表面の算術平均粗さは、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。算術平均粗さが、 $1\mu\text{m}$ を超えると平滑性が低下し、セラミックコンデンサ製造用剥離フィルムの場合はセラミックコンデンサ特性が低下する。

【0116】

本発明の硬化体表面の残存水酸基濃度は、好ましくは 10% 以下、さらに好ましくは 8% 以下、特に好ましくは 5% 以下である。水酸基濃度が、 10% を超えると、本発明の組成物の硬化性に劣る。

水酸基の測定方法としては、赤外線吸収スペクトルを用いる。また、本発明の硬化体の表面の動摩擦係数は、好ましくは 0.5 以下、さらに好ましくは 0.4 以下、特に好ましくは 0.3 以下である。動摩擦係数が、 0.5 を超えると、本発明の組成物をフィルムへコーティングして得られるコーティングフィルムの巻き取り時の滑り性が低下する。

【0117】

さらに、本発明の硬化体は、剥離、非粘着性機能を有することが好ましい。剥離性は、例えば、トルエンに溶解したブチラル樹脂（固形分濃度 50% ）を乾燥後の厚さが $50\mu\text{m}$ になるようにコートし、JIS K6854に準拠し、 180 度剥離テストを行う場合、全剥離することをいう。

本発明のセラミックコンデンサ製造用剥離フィルムの表面の算術平均粗さ、水酸基濃度、動摩擦係数、剥離、非粘着性機能としては、上記硬化体と同様であるが、好ましくは 10% 以下、 0.5 以下、全剥離である。

【0118】

本発明の硬化体の表面自由エネルギーの極性項は、水とヨウ化メチレンの接触角を測定し、D. K. OWENSとR. C. WENDTの式から求められる。極性項は 5 以下が好ましく、さらに好ましくは 3 以下、特に好ましくは 2 以下である。極性項が 5 を超えると剥離、非粘着性機能が発現しない。

【0119】

また、フィルム基材表面の算術平均粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2\mu\text{m}$ 以下、フィルム基材表面の $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の突起が $1,000$ 個／

m^2 以下の基材フィルム上に上記硬化体を製造し、硬化体表面の算術平均粗さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以下および／または最大高さが $2\ \mu\text{m}$ 以下、硬化体表面の $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ の突起が $500\text{個}/\text{m}^2$ 以下である積層体としてもよい。

上記フィルム基材表面の $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ の突起は、好ましくは $1,000\text{個}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $800\text{個}/\text{m}^2$ 以下、特に好ましくは $600\text{個}/\text{m}^2$ 以下である。フィルム基材表面の $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ の突起が、 $1,000\text{個}/\text{m}^2$ を超えると硬化体の平滑性低下を引き起こす。

【0120】

また、上記硬化体表面の最大高さは、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下である。硬化体表面の最大高さが、 $2\ \mu\text{m}$ を超えると平滑性が低下し、不良率が低下する。さらに、上記硬化体表面の $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ の突起は、好ましくは $500\text{個}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $400\text{個}/\text{m}^2$ 以下、特に好ましくは $300\text{個}/\text{m}^2$ 以下である。硬化体表面の $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ の突起が、 $500\text{個}/\text{m}^2$ を超えると不良率の低下をもたらす。

【0121】

さらに、硬化体の膜厚は、好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。膜厚が $40\ \mu\text{m}$ を超えると、フィルム追随性（耐クラック性）が低下する。本発明のセラミックコンデンサ製造用積層体の表面の最大高さ、 $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ の突起の数、膜厚としては、上記硬化体と同様であるが、好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0122】

以上のように、本発明のコーティング用組成物（熱硬化性組成物、光硬化性組成物）は、加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有する重合体を含有し、保存安定性に優れ、かつ耐熱性、耐湿性、耐候性などの耐久性に優れ、かつ耐アルカリ性、耐薬品性を有し、高硬度で耐磨耗性などの機械的強度を有する平滑なコーティング膜を形成することができる。

したがって、本発明のコーティング用組成物は、例えば、印刷回路基板、プリント基板、グリーンシート、ICコンデンサ製造用剥離コート材および保護コー

ト材、太陽電池モジュール製造用剥離材、情報表示体製造用剥離材、転写シート、印刷用定着ロール、加圧ロール、FPD製造用剥離材、EL製造用剥離材、剥離・非粘着フィルムなどに有用である。

【0123】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例になんら制約されるものでない。なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り重量基準である。また、実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

【0124】

(1) 異物数および保存安定性

リオン株式会社製パーティクルカウンターにより0.2～2 μ mの大きさを有する異物の1ml当たりの積算数を測定した。

また、保存安定性試験（25℃、3ヶ月保存）の後、同様の方法で測定を行った。

○：異物の増加率150％未満

△：異物の増加率150％以上200％未満

×：異物の増加率200％以上

(2) 密着性

JIS K5400による碁盤目テスト（ます目100個）により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠った。

(3) 硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に拠った。

【0125】

(4) 耐アルカリ性

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に60日間浸漬した後、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(5) 耐有機薬品性

塗膜上にイソプロピルアルコールを2cc滴下し、5分後に布で拭き取ったの

ち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

【0126】

(6) 透明性

各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚 $5\mu\text{m}$ となるように塗布したのち、可視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

◎；透過率が80%を超える。

○；透過率が60～80%

△；透過率が60%未満

(7) 動摩擦係数の測定

株式会社レスカ製摩擦磨耗試験機FRP-2000 負荷荷重200g、回転速度1rpm、線速度0.524にて動摩擦係数の測定を行った。

【0127】

(8) 耐磨耗性の測定

テーバー磨耗試験機により、磨耗輪cs-10、荷重0.5kgを負荷させて500回転の摩擦磨耗試験を行い、試験前と試験後とのヘイズ（曇値）の差を求め、下記基準で評価した。

○；ヘイズの差が1未満

△；ヘイズの差が1以上、5未満

×；ヘイズの差が5以上

(9) 算術平均粗さ（平滑性）

三鷹光器株式会社、製非接触三次元測定装置NH-3により、表面の算術平均粗さ（ μm ）を評価した。

【0128】

(10) 剥離性

トルエンに溶解したブチラール樹脂（固形分濃度50%）を乾燥後の厚さが $50\mu\text{m}$ になるようにコートし、JIS K6854に準拠し、180度剥離テストを行った。

○；全剥離

△；部分剥離

×；剥離せず

【0129】

(11) 最大高さ

表面突起の最大高さを三鷹光器株式会社、製非接触三次元測定装置NH-3により評価した。

(12) 表面自由エネルギー

水の接触角とヨウ化メチレンの接触角を測定し、D. K. OWENSとR. C. WENDTの式から求められる。

【0130】

実施例1〔(A)成分の調製(シリル基含有フッ素含有ビニルエーテル系重合体)〕

電磁攪拌機を備えたステンレス製のオートクレーブを窒素ガスで充分置換したのち、当該オートクレーブ内にメチルイソブチルケトン100部とエチルビニルエーテル30部と和光純薬(株)製VPS-1001Nのメチルイソブチルケトン溶液(固形分濃度30%)2部とを仕込み、オートクレーブ内の溶液をドライアイス-メタノールにより-50℃まで冷却したのち、窒素ガスによって系内の酸素を再度除去した。次いで、ヘキサフルオロプロピレン70部、ビニルトリメトキシシラン7部を添加し、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点におけるオートクレーブ内の圧力は、 5 kgf/cm^2 であった。反応系の温度を60℃に保持しながら攪拌することにより、20時間重合反応を継続させ、オートクレーブ内の圧力が $1.5\text{ kgf}\cdot\text{cm}^2$ に低下した時点で水冷して反応を停止させ、固形分濃度30%の組成物(A-1)を得た。

【0131】

実施例2〔(A)成分の調製(シリル基含有フッ素含有アクリル系重合体)〕

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート10.0部、メチルメタクリレート53.0部、2-エチルヘキシルアクリレート5.7部、ブチルアクリレート4.3部、シクロヘキシルメタクリレート6.0部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン11.3部、4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペ

リジン 5. 0 部、イソブチルアルコール 7 5. 0 部、メチルエチルケトン 5 0. 0 部、メタノール 2 5 部を加えて混合したのち、攪拌下で 8 0℃ に加温し、この混合物に、V P S - 1 0 0 1 N のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度 3 0 %）4 部をキシレン 1 0 部に溶解した溶液を 3 0 分かけて滴下し、さらに 8 0℃ で 5 時間反応させて、固形分濃度 4 0 % の組成物（A - 2）を得た。

【 0 1 3 2 】

実施例 3 [(A) 成分の調製（シリル基含有アクリル系重合体）]

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート 5 1. 4 部、2 - エチルヘキシルアクリレート 5. 5 部、シクロヘキシルアクリレート 6. 0 部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 1. 3 部、カプロラクトン変性アクリレート 0. 8 部、グリシジルメタクリレート 2 0. 0 部、 α -メタクリロイルオキシ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジン 5. 0 部および i - ブチルアルコール 7 5. 0 部、メチルエチルケトン 5 0. 0 部、メタノール 2 5. 0 部を加えて混合した後、攪拌しながら 8 0℃ に加温し、この混合物に V P S - 1 0 0 1 N のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度 3 0 %）4 部をキシレン 1 0 部に溶解した溶液を 3 0 分間かけて滴下したのち、8 0℃ で 5 時間反応させて固形分濃度 4 0 % の組成物（A - 3）を得た。

【 0 1 3 3 】

参考例 1 [(B) 成分の調製]

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン 5 0 部、メタノール分散シリカゾルを 2 5 部、を加えて混合した後 6 0℃ に加温し、水 1 0 部を添加して 2 時間反応を行った。その後イソプロピルアルコール 1 1 0 部、イソブチルアルコール 6 0 部、末端ヒドロキシ基含有メチルポリシロキサン 2 5 部を加えて混合し、組成物（B - 1）を得た。

【 0 1 3 4 】

実施例 4 ~ 1 4

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に表 1、2 に示す各成分（水と後添加成分を除く）を加えて混合し、水添加後、6 0℃ で 4. 5 時間反応させた後、後添加成分を加えて室温まで冷却し、固形分濃度 2 0 % の本発明コーティング用組成物

(e～o)を得た。

実施例1～14および参考例1で得られた組成物はPTFE製カプセルフィルター（濾過精度0.1 μ m）にて2kgf/cm²の加圧濾過を実施した。評価結果を表1、2に示す。

表中、「MTMS」は「メチルトリメトキシシラン」を、「GPTS」は「グリシドキシプロピルトリメトキシシラン」「DMDMS」は「ジメチルジメトキシシラン」、「DiPEAA1」は「ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム」を、「iPA」は「イソプロピルアルコール」を示す。

【0135】

【表1】

実施例	4	5	6	7	8	9	10
組成物	e	f	g	h	i	j	k
混合成分（部）							
(A)成分；(A-1)	70	77	70	0	0	176	410
(A-2)	0	0	0	54	0	0	0
(A-3)	0	0	0	0	54	0	0
(B)成分；MTMS	65	78	90	90	90	90	90
GPTS	35	22	10	10	10	10	10
溶媒；水	15	14	15	15	15	15	15
メチルエチルケトン	100	92	97	106	106	67	83
iPA	100	92	97	106	106	67	83
(E)成分；DiPEAA1	5	5	5	5	5	8	85
後添加成分							
(F)；アセチルアセトン	5	5	5	5	5	6	6
物性							
異物数 (/1ml)	250	300	310	425	278	390	400
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 3 6 】

【表 2】

実施例	11	12	13	14
組成物	1	m	n	o
混合成分 (部)				
(A) 成分 ; (b)	70	70	70	70
(B) 成分 ; MTMS	90	90	90	90
GPTS	0	0	0	0
末端メトキシメチルホ ^o リシロキサソ	10	0	0	0
末端ヒト ^o ロキシメチルホ ^o リシロキサソ	0	7	0	0
DMDMS	0	0	12	0
MAC2101	0	0	0	7
溶媒 ; 水	15	15	15	15
メチルエチルケトン	97	100	96	100
iPA	97	100	96	100
(E) 成分 ; DiPEAA1	5	5	5	5
後添加成分				
(F) ; アセチルアセトン	5	5	5	5
物性				
異物数 (/1ml)	260	243	280	288
保存安定性	○	○	○	○

【 0 1 3 7 】

実施例 15 ~ 29

膜厚 50 μm の PET フィルム (株式会社東レ製、算術平均粗さ 0.1 μm) 表面に、表 1、2 で得られた本発明のコーティング用組成物 100 部に対し、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナ-ト) チタニウムのイソプロピルアルコール、メチルエチルケトンの等量希釈溶液 (固形分濃度 20%) 15 部を添加混合し、乾燥膜厚が 1 μm になるように塗布、100℃、1 分間乾燥し、コー

ティングフィルムのサンプルとした。得られたサンプルに対して各種評価を行った。結果を表 3、4 に併せて示す。

【0 1 3 8】

【表 3】

実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23
組成物	A-1	A-2	A-3	A-3	e	f	g	h	I
密着性 (個数/100)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆強度	4H	4H	H	H	4H	4H	2H	2H	2H
耐アルカリ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐有機薬品性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
動摩擦係数	0.08	0.12	0.14	0.06	0.09	0.10	0.08	0.06	0.06
耐磨耗性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
算術平均粗さ (μm)	0.07	0.07	0.06	0.08	0.08	0.07	0.07	0.09	0.08
剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0139】

【表4】

実施例	24	25	26	27	28	29
組成物	j	k	l	m	n	o
密着性 (個数/100)	100	100	100	100	100	100
鉛筆強度	4H	4H	4H	4H	4H	4H
耐アルカリ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐有機薬品性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
動摩擦係数	0.11	0.14	0.06	0.08	0.09	0.07
耐磨耗性	○	○	○	○	○	○
算術平均粗さ (μm)	0.09	0.10	0.08	0.07	0.08	0.07
剥離性	○	○	○	○	○	○

【0140】

実施例30～35（光硬化性組成物の調製）

攪拌機および蒸留装置を備えた容器内に、メチルトリメトキシシラン90部、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン10部、参考例1で得られた組成物（B-1）30部、ジ-*i*プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム5部と、電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水15部、メチルエチルケトン97部、イソプロピルアルコール97部とを混合したのち、温度60℃、5時間の条件で加熱攪拌することにより加水分解縮合を行った。次いで、容器内の温度を80℃に昇温させたのち、メチルイソブチルケトン（以下「MIBK」と略記）を滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を22%に調整し、（B）成分であるポリシロキサンを含有する溶液（以下「ポリシロキサン溶液」と称する）を得た。得られたポリシロキサン溶液について、GPCを用いてポリスチレン換算の重量平均分子量を測

定したところ、16,000という値が得られた。

【0141】

次いで、得られたポリシロキサン溶液（固形分および溶剤の合計）100部あたり、（C）成分の光酸発生剤として、SI-100L〔三新化学（株）製〕を3部、（D）成分の脱水剤として、オルトギ酸メチル〔和光純薬工業（株）製〕5部をそれぞれ添加して、光硬化性組成物A'を得た。得られたコーティング用組成物はPTFE製カプセルフィルター（濾過精度0.1 μ m）にて2kgf/cm²の加圧濾過を実施した。

同様にして、光硬化性組成物B'～F'を調製した。結果を表に示す。

【 0 1 4 2 】

【表 5】

実施例	30	31	32	33	34	35
組成物	A'	B'	C'	D'	E'	F'
混合成分 (部)						
(A) 成分 ; (b)	70	70	70	70	0	0
(c)	0	0	0	0	54	0
(d)	0	0	0	0	0	54
(B) 成分 ; MTMS	90	90	90	90	90	90
GPTS	10	0	0	0	10	10
末端アルコキシ基含有ポリシロキサン	0	0	7	0	0	0
末端ヒドロキシ基含有ポリシロキサン	0	0	0	7	0	0
DMDMS	0	12	0	0	0	0
溶媒 ; 水	15	15	15	15	15	15
メチルエチルケトン	100	96	100	100	106	106
i-プロピルアルコール	100	96	100	100	106	106
(E) 成分 ; DiPEAA1	5	5	5	5	5	5
後添加成分						
(C) 成分 ; SI-100L	3	3	3	3	3	3
(D) 成分 ; o-ギ酸メチルエステル	5	5	5	5	5	5
(F) 成分 ; アセチルアセトン	5	5	5	5	5	5
物性						
ろ過性	○	○	○	○	○	○
異物数 (/1ml)	234	361	401	322	399	370
保存安定性	○	○	○	○	○	○

【 0 1 4 3 】

実施例 3 6 ~ 4 1 (光硬化性組成物からの反射防止膜の形成および評価)

(1) 光硬化性評価 1

得られた光硬化性組成物（溶液）に、MIBKとn-ブタノールとの等量混合溶媒を添加して、固形分濃度を3%に調整した。次いで、大気条件下に、PETフィルム（株式会社東レ製、表面の算術平均粗さ0.1 μm ）上に、アプリケーションを用いて塗膜を形成した。

次いで、室温（25℃）、2分の条件で乾燥して、厚さ0.1 μm の塗膜を得たのち、大気下、温度25℃、露光量が100 mJ/cm^2 （照射時間1秒）、200 mJ/cm^2 （照射時間2秒）および300 mJ/cm^2 （照射時間3秒）となるように、オーク製作所（株）製のコンベア式高圧水銀ランプ（2 kW）を用いて紫外線を照射し、反射防止膜を形成した。また、窒素中、温度25℃の条件で、同様に紫外線を照射して、反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜につき、指触で表面タックを測定し、以下の基準で光硬化性を評価した。結果を表6に示す。

- ◎：100 mJ/cm^2 露光後、反射防止膜の表面タックがない。
- ：200 mJ/cm^2 露光後、反射防止膜の表面タックがない。
- △：300 mJ/cm^2 露光後、反射防止膜の表面タックがない。
- ×：300 mJ/cm^2 露光後、反射防止膜の表面タックがある。

【0144】

（2）光硬化性評価2

得られた光硬化性組成物（溶液）を温度40℃で1ヶ月間および3ヶ月間保管したのち、目視で外観変化（粘度増加）を測定し、さらに上記（1）の光硬化性を測定して、以下の基準で長期保存後の光硬化性を評価した。得られた結果を表6に、保存安定性として示す。

- ◎：3ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察されない。
- ：1ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察されない。
- ×：1ヶ月経過後に、外観変化あるいは光硬化性の低下が観察される。

【0145】

なお、密着性、硬度、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、透明性、耐磨耗性、平滑性の評価については、上記熱硬化性組成物の評価測定における場合と同様である。

【 0 1 4 6 】

【表 6】

実施例	36	37	38	39	40	41
組成物	A'	B'	C'	D'	E'	F'
光硬化性評価 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
光硬化性評価 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性 (個数/100)	100	100	100	100	100	100
鉛筆強度	4H	4H	4H	4H	2H	2H
耐アルカリ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐有機薬品性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
動摩擦係数	0.02	0.08	0.11	0.03	0.04	0.07
耐磨耗性	○	○	○	○	○	○
算術平均粗さ (μm)	0.07	0.08	0.08	0.07	0.09	0.08

【 0 1 4 7 】

実施例 4 2 ~ 4 5

待史 1, 2, 6, 7 で調製したコーティング用組成物を、P T F E 製カプセルフィルター (濾過精度 $0.1 \mu\text{m}$) にて $2 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の加圧濾過を実施した。

さらに、コーティング用組成物をイソプロピルアルコール、メチルエチルケトンの等量溶液で固形分濃度 10% まで希釈した組成物 100 部に対し、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタニウムのイソプロピルアルコール、メチルエチルケトンの等量希釈溶液 (固形分濃度 20%) 15 部を添加混合し、膜厚 $50 \mu\text{m}$ の P E T フィルム (株式会社東レ製、表面の算術平均粗さ $0.1 \mu\text{m}$) 表面に塗布、 100°C 、1 分間乾燥し、コーティングフィルムのサンプルとした。得られたサンプルに対して各種評価を行った。結果を表 7 に示す。

上記サンプルを使用してセラミックコンデンサを製造したところ、表面が極めて平坦な薄膜セラミック層が得られ、多層化セラミックコンデンサの製造が可能

であった。

【 0 1 4 8 】

比較例 1

信越化学工業株式会社製 K S - 8 4 7 T からなるジメチルシロキサンのトルエン希釈品（固形分濃度 5 %） 1 0 0 部に硬化剤 C A T - P L - 5 6 を 0 . 0 5 部を混合し、組成物（b - 1）を得た。

比較例 2

比較例 1 同様に、組成物（b - 1）に平均粒子径 5 0 0 n m の $S i O_2$ ソル（固形分濃度 2 0 %）を 2 0 部混合し組成物（b - 2）を得た。

比較例 3

比較例 1 同様に、組成物（b - 1）に平均粒子径 8 0 0 n m の $S i O_2$ ソル（固形分濃度 2 0 %）を 2 0 部混合し組成物（b - 3）を得た。

組成物（b - 1）～（b - 3）について、上記と同様に各種評価を行った。結果を表 7 に示す。

【 0 1 4 9 】

【表 7】

	実施例				比較例		
	42	43	44	45	1	2	3
組成物	A-1	A-2	g	h	b-1	b-2	b-3
物性							
固形分濃度 (%)	5	5	10	10	5	5	5
異物数 (/1ml)	310	250	310	425	310	900	2500
膜厚 (μm)	1.0	0.9	0.8	0.8	1.0	1.5	3.0
動摩擦係数	0.08	0.12	0.08	0.06	0.9	0.7	0.4
硬化体表面 (μm)							
算術平均粗さ	0.07	0.07	0.07	0.09	0.09	0.20	0.80
最大高さ	0.8	0.4	0.5	1.0	0.8	3.5	8.5
剥離性	○	○	○	○	○	○	○
表面自由エネルギー	1.1	0.8	1.2	0.9	-	-	-
一極性項							

【 0 1 5 0 】

【発明の効果】

本発明のコーティング用組成物は、高硬度で機械的強度に対する磨耗性に優れ、易滑剤がなくても巻き取り性がよくて傷付きが少なく、極めて平滑で膜厚差のないコーティング膜を形成する事ができる。また、本発明のコーティング用組成物は、長期保存時に異物が増加することなく、保存安定性に優れる。

本発明の硬化体（コーティング膜）は光電子材料用コーティング材として有用であり、例えば、印刷回路基板、プリント基板、グリーンシート、ICコンデンサ製造用剥離コート材および保護コート材、太陽電池モジュール用保護コート材、情報表示体製造用剥離コート材および保護コート材、転写シート、印刷用定着ロール、加圧ロール、FPD製造用剥離材および保護コート材、EL製造用保護コート材などに適用できる。中でもICコンデンサなどのセラミックコンデンサ

製造用剥離フィルムに最適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、かつ高硬度で耐磨耗性などの機械的強度を有することから、易滑剤がなくても巻き取り性に優れ、極めて平滑で膜厚差のないコーティング膜を形成する事ができるコーティング用組成物、硬化体、積層体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 特定のシリル基含有重合体を含有する重合体組成物であり、特定の化合物や $(R^1)_n Si X_{4-n}$ で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種を含有してもよく、組成物中に存在する成分の最大粒径が $2 \mu m$ 以下であり、かつ $0.2 \sim 2 \mu m$ の粒径を有する成分が $1,000$ 個/ ml 以下であるコーティング用組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社